

# UK Patent Application

(19) GB (11) 2 234 521 (13) A

(43) Date of A publication 06.02.1991

(21) Application No 8607773.2

(22) Date of filing 27.03.1986

(71) Applicant  
General Electric Company

(Incorporated in the USA - New York)

1 River Road, Schenectady, New York 12305,  
United States of America

(72) Inventors

Earl Warren Ross  
Carl Stephen Wukusick  
Warren Tan King

(74) Agent and/or Address for Service

Brookes & Martin  
High Holborn House, 52/54 High Holborn, London,  
WC1V 6SE, United Kingdom

(51) INT CL<sup>4</sup>  
C22C 19/05

(52) UK CL (Edition K)

C7A AA23Y AA235 AA237 AA239 AA25Y AA259  
AA260 AA263 AA266 AA299 AA30Y AA307 AA309  
AA31X AA311 AA313 AA316 AA33Y AA335 AA337  
AA339 AA34Y AA35X AA35Y AA350 AA37Y AA375  
AA377 AA409 AA41Y AA416 AA418 AA42X AA422  
AA425 AA428 AA459 AA48Y AA489 AA49X AA491  
AA51Y AA521 AA523 AA525 AA527 AA53Y AA54X  
AA541 AA543 AA545 AA547 AA579 AA599 AA609  
AA629 AA67X AA671 AA673 AA675 AA677 AA679  
AA68X AA68Y AA681 AA683 AA685 AA687 AA689  
AA69X AA693 AA695 AA697 AA699 AA70X A748  
A750 A752 A77Y  
U1S S1987

(56) Documents cited  
GB 1449273 A GB 1394506 A

(58) Field of search  
UK CL (Edition K) C7A  
INT CL<sup>4</sup> C22C

(54) Nickel-base superalloys for producing single crystal articles having improved tolerance to low angle grain boundaries

(57) Nickel-base superalloys are provided which produce single crystal articles having improved tolerance to low angle grain boundaries and an improved balance between cyclic oxidation and hot corrosion resistance. The improved tolerance arises from the discovery that nickel-base superalloys suitable for casting as single crystal articles can be improved by the addition of small, but controlled, amounts of boron and carbon, and optionally hafnium, and is manifested principally by improved grain boundary strength. As one result of this increased grain boundary strength, grain boundary mismatches far greater than the 6° limit for prior art single crystal superalloys can be tolerated in single crystal articles made from the nickel-base superalloys of this invention. These alloys are especially useful when directionally solidified as hot-section components of aircraft gas turbine engines, particularly rotating blades and stationary vanes.

GB 2 234 521 A

1. JP,3402603,B

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****(57) [Claim(s)]**

[Claim 1] With a percent by weight, intrinsically 9.5-10.0% of chromium, 7.0-8.0% of cobalt, 1.3-1.7% of molybdenum, 5.75-6.25% of tungsten, 4.6-5.0% of tantalum, 3.4-3.6% of titanium, 4.1-4.4% of aluminum, 0.4-0.6% of niobium, 0.1-0.2% of hafnium, 0.05-0.07% of carbon, And nickel radical-superalloy which was excellent in balance of a cycle-proof oxidizing quality and elevated-temperature corrosion resistance while having 0.003-0.005% of boron component and having the improved low angle grain boundary resistance which the remaining components become from nickel and a subordinate impurity.

[Claim 2] An overall presentation with weight percent intrinsically 9.5-10.0% of chromium, 7.0-8.0% of cobalt, 1.3-1.7% of molybdenum, 5.75-6.25% of TANZU stainless steel, 4.6-5.0% of tantalum, 3.4-3.6% of titanium, 4.1-4.4% of aluminum, 0.4-0.6% of niobium, 0.1-0.2% of hafnium, 0.05-0.07% of carbon, And it is the single crystal casting product which consists of nickel radical-superalloy with which it has 0.003-0.005% of boron component, and the remaining components consist of nickel and a subordinate impurity. The single crystal casting product which was excellent in balance of a cycle-proof oxidizing quality and elevated-temperature corrosion resistance while having the low angle grain boundary resistance in which all the low angle grain boundaries that exist in the single crystal casting product concerned are 0 degrees or more, and have been improved.

[Claim 3] The casting product according to claim 2 the range of all whose low angle grain boundaries that exist in the casting product concerned is 0 to 20 degrees.

[Claim 4] The casting product according to claim 3 which is an aerofoil member for gas turbine engines.

[Claim 5] An overall presentation with weight percent intrinsically 9.5-10.0% of chromium, 7.0-8.0% of cobalt, 1.3-1.7% of molybdenum, 5.75-6.25% of TANZU stainless steel, 4.6-5.0% of tantalum, 3.4-3.6% of titanium, 4.1-4.4% of aluminum, 0.4-0.6% of niobium, 0.1-0.2% of hafnium, 0.05-0.07% of carbon, And it is the casting product which consists of nickel radical-superalloy with which it has 0.003-0.005% of boron component, and the remaining components consist of nickel and a subordinate impurity. The casting product at least whose part it excels in balance of a cycle-proof oxidizing quality and elevated-temperature corrosion resistance while having the improved low angle grain boundary resistance, and is a single crystal.

[Claim 6] The casting product according to claim 5 all whose low angle grain boundaries that exist in the above-mentioned single crystal part are 0 degrees or more.

[Claim 7] The casting product according to claim 6 the range of all whose low angle grain boundaries that exist in the above-mentioned single crystal part is 0 to 20 degrees.

[Claim 8] The casting product according to claim 6 which is the aerofoil member for gas turbine engines which an aerofoil part becomes from the above-mentioned single crystal part at least.

[Claim 9] An overall presentation with weight percent intrinsically 9.5-10.0% of chromium, 7.0-8.0% of cobalt, 1.3-1.7% of molybdenum, 5.75-6.25% of TANZU stainless steel, 4.6-5.0% of tantalum, 3.4-3.6% of titanium, 4.1-4.3% of aluminum, 0.4-0.6% of niobium, 0.1-0.2% of hafnium, 0.05-0.07% of carbon, And the casting product which was excellent in balance of a cycle-proof oxidizing quality and elevated-temperature corrosion resistance while having 0.003-0.005% of boron component and having the low angle grain boundary resistance which is the casting product which consists of nickel radical-superalloy with which the remaining components consist of nickel and a subordinate impurity, and has been improved.

[Claim 10] The casting product according to claim 9 obtained by directional solidification.

[Claim 11] The casting product according to claim 9 cast in the usual approach.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

Invention which indicates here and charges protection has invention and relation which indicated for the application number No. 307,819 received by the United States patent agency on October 2, 1981, and charged protection.

**(Field of the invention on industry)**

Generally, this invention relates to the nickel radical-superalloy useful to the high temperature member, especially revolution blade (rotating blade) of an aircraft gas turbine engine which can be cast as a single crystal product.

**(Prior art)**

The effectiveness of a gas turbine engine is greatly influenced by the operating temperature of various engine components, and effectiveness will become good if operating temperature becomes high. The heat-resistant superalloy which can maintain the property of a fundamental ingredient by research for gathering effectiveness, bearing an elevated temperature increasingly came to be developed. Moreover, the blade (blade) and blade (vane) which cool efficiently the ingredient used in order to induce a complicated casting cavernous configuration, for example, such a configuration, also from demand of wanting to make operating temperature high increasingly, to altitude came to be developed.

In casting used for the early nickel radical-superalloy by the usual casting usually called nickel radical-superalloy, the part which consists of many (non-orientation) homaxial single crystals (particle) which generally have a grain boundary between particles, and which turned to the random sense arose crystallographically. A grain boundary is the field of structure [-less orientation / degree / of pole ], and the width of face is useful to that (accommodate) which adjusts the crystallographic orientation difference between the particles which pass and adjoin by several times the atomic diameter (crystallographic orientation difference).

Generally the angle-of-elevation grain boundary (high angle grain boundary:HAB) is considered that the crystallographic orientation difference between the adjoining particles is the boundary of about 5 - 6 or more degrees. It is [ cm ] the field of the high surface energy of the order of two hundreds of erg /, and it is the location of misfit (misfit) random to the degree of pole, so that neither explanation of structure nor modeling can make it easy in an angle-of-elevation grain boundary. An angle-of-elevation grain boundary is extremely rich in a fluidity for the height of such energy, and randomness, and since it is the location from which it is easy to start solid-state reactions, such as diffusion, sedimentation, and phase transition, an angle-of-elevation grain boundary plays a role important for deformation, the crushing property, and chemical property (for example, resistance over oxidation or high temperature corrosion) of a polycrystal metal.

Moreover, the high energy of HAB, and since it is disorderly, the atom of an impurity can be selectively drawn near to the direction of an angle-of-elevation grain boundary (segregating), and the concentration of the atom of the impurity in a grain boundary may become larger several figures than the concentration of the atom of the same impurity in a particle. If such high impurity atom concentration exists in an angle-of-elevation grain boundary, chemical property may also sometimes be changed [ melted / mechanical and ] further. For example, in nickel radical-superalloy, lead and a bismuth are harmful impurities which segregate to a grain boundary. In an elevated temperature, also in a minute amount (namely, several ppm), this kind in a nickel radical-superalloy grain boundary of impurity spoils a mechanical property (for example, stress disruptive strength), and, generally destruction is produced in a grain boundary.

Generally in contrast with the angle-of-elevation grain boundary, the low angle grain boundary (low angle grain boundary) called a subgrain community (subgrain boundary) is considered that the crystallographic orientation difference between the adjoining particles is boundary about 5 degrees or less. However, the

classification as an angle-of-elevation grain boundary or a low angle grain boundary should care about the point which may change with engines which classify again by people. About the case called low angle grain boundary (LAB) considered that the orientation difference which crosses a boundary becomes 1 degree or less where it is limited, the boundary can be explained about the normal array (regular array) of \*\*\*\*\* (edge dislocation) (tilt boundary), i.e., a dip boundary, (modeling). A mismatch (mismatch) is a thing between all contiguity particles technically, and although it is not the thing of boundary itself, since, as for extent of a mismatch, a boundary is usually referred to, vocabulary called a 5-degree low angle grain boundary shall be used as an acceptance word here, for example.

There is far advanced order in a low angle grain boundary, and it has surface energy lower than an angle-of-elevation grain boundary. For advanced order and low surface energy, a fluidity is low, attraction of an impurity atom decreases, and, for this reason, mechanical and the effectiveness exerted on chemical property decrease compared with an angle-of-elevation grain boundary. Therefore, although any grain boundaries do not make desirable conditions, if a low angle grain boundary is compared with an angle-of-elevation grain boundary, it can be said that it is desirable.

The improvement of the capacity of the usual superalloy which bears an elevated temperature was attained by development of an alloy and the improvement of processing technique, without spoiling other required properties, such as reinforcement and oxidation resistance. These improvements were produced according to the conclusion that the important property of the reinforcement and others of this kind of superalloy is dependent on the reinforcement of a grain boundary. Early efforts were turned to adding various kinds of crystal-stressing elements, such as carbon (C), boron (B), a zirconium (Zr), and a hafnium (Hf), and strengthening a grain boundary for the improvement of this kind of usual superalloy.

this -- then, the improvement of the usual nickel radical-superalloy by carrying out selection orientation of the grain boundary so that it may be in agreement towards growth or compression was started. The pillar-shaped particulate structure of the long and thin (pillar-shaped) particle by which orientation was generally carried out in the single crystallographic direction in the selection orientation of a grain boundary is produced, and the grain boundary which crosses the direction of growth or compression will be made into min, or it will lose. The used directivity compression (directional solidification:DS) processing was used for other objects, such as a \*\*\*\*\* magnet and a particle orientation silicon steel plate for transformers. The processing is explained to U.S. Pat. No. 3,897,815 by SUMASSHI (Smashey), and amelioration is added. The content of disclosure of all the United States patents quoted here is adopted as reference.

Compared with the usual casting superalloy article, since the grain boundary which crosses the direction of compression was lost, or it considered as min and a pillar-shaped particle was equal to a principal stress shaft (principal stress axis) at parallel, the article by which directivity compression (DS) was carried out showed strong buildup. Moreover, other properties, such as ductility and low cycle fatigue resistance, improved by DS for desirable particle orientation. However, the longitudinal direction had reinforcement and ductile lowering by the existence of the pillar-shaped grain boundary of the die-length direction of a product by which DS was carried out still in this way. The attempt which is going to improve the longitudinal direction grain boundary reinforcement of this kind of alloy, using Hf, C, B, and Zr as an additive was performed about usual homaxial nickel radical-superalloy before. However, since it acted as a lowering agent of the melting point and the constraint to heat treatment was produced when adding these elements to the large quantity, the maximum reinforcement was not able to be made inside this kind of directivity compression superalloy.

Recognition that it cast in various configurations by using a product as a perfect single crystal, and a grain boundary could completely be lost temporarily was made. The next logical phase was losing the angle-of-elevation grain boundary which extends in the die-length direction looked at by the product by which changed processing so that compression of the superalloy as a single crystal might be enabled, and DS's was carried out before.

Having been conventionally taught by single crystal alloy metallurgy should avoid elements, such as boron, a zirconium, and carbon, and it was lessening a content as much as possible in the case of commercial melting, the custom of alloying, and a technique. For example, in U.S. Pat. No. 3,494,709, it has advocated describing the harmful effectiveness of B and Zr and restricting these elements to 0.001% and 0.01%, respectively. In U.S. Pat. No. 3,567,526, it is being explained by removing C thoroughly that the fatigue property of a single crystal superalloy article is improvable.

The homogeneous single crystal nickel radical-superalloy which is said for mechanical properties, such as time amount which results in a creep and crushing, to be [ / the nickel radical-superalloy containing Co, C, B, and Zr of the same kind ] excellent in U.S. Pat. No. 4,116,723 and which does not add Co, B, Zr, and C

intentionally is indicated. In it, about 0.5% or less, cobalt will be pressed down to 0.2% or less, if it can do, and what formation of the harmful choked phase (topologically close packed phase:TCP) (for example, rho and mu) closed in phase should be eliminated for is taught. In it, if carbon, boron, and one element of the group throat of a zirconium are also further made by 50 ppm or more not existing, the total amount of this kind of impurity will be held down to 100 ppm or less, and the most desirable one's setting to 30 ppm or less, and B and Zr are explaining what should be held to 20 ppm or less. In any case, it is being explained that carbon must be pressed down in the amount of the following which can form MC mold carbide. Then, in U.S. Pat. No. 4,209,348, it is announced that TCP is not formed even if it is contained in single crystal nickel radical-superalloy, if it is 3 - 7% of Co.

Another object which restricts C, B, and Zr is by raising dissolution initiation temperature in relation to gamma' phase fusion (gamma prime solvus) temperature to enable the perfect dissolution of gamma' phase timely, without causing the local dissolution of the field which was rich in the solute. However, it came to be admitted that it is [ product ] effective for casting of a single crystal product to add a small amount of hafnium of U.S. Pat. No. 4,402,772 to nickel radical-superalloy of a certain kind recently, for example, this kind of product of the temperature requirement between gamma' phase melting out temperature and dissolution initiation temperature improves many properties for the purpose of becoming large, and improve heat treatability from what is depended on a Prior art.

#### (Outline of invention)

The nickel radical-superalloy which has the low angle grain boundary resistance in which it has been improved for single crystal product manufacture by this invention is offered. It comes out of the boron of the amount adjusted although the improvement of low angle grain boundary resistance was little in contrast with [ the nickel radical-superalloy suitable for casting as a single crystal product ] the doctrine of a Prior art, carbon, and discovery that it turned out that it is possible and this is mainly suitably based on an improvement of grain boundary reinforcement by addition of a hafnium. Moreover, as for the superalloy of this invention, cycle oxidation (cyclic oxidation) and balance of elevated-temperature corrosion resistance are also mainly improved by the increment in carbon, a hafnium, and an aluminum pair titanium ratio.

As one result of enhancement of this grain boundary reinforcement, the mismatch (mismatch) of a far bigger grain boundary than the limitation of 6 degrees to the single crystal superalloy by the Prior art can also be borne in the nickel radical-superalloy of this invention. If it puts in another way, since it is not necessary to depend on the X-ray technique to which costs increase for example, and the grain boundary covering the large range can be accepted by the usual detection method, an inspection fee will be cheap and will end. The nickel radical-superalloy of this invention is useful especially when directivity compression is carried out as the high temperature member, especially revolution blade of an aircraft gas turbine engine (directionally solidified).

Speaking generally, substantially the single crystal superalloy of this invention by the weight ratio Abbreviation, 7-12% of chromium, 5-15% of cobalt, 0.5-5% of molybdenum, 3-12% of tungsten, 2-6% of tantalum, 2-5% of titanium, 3-5% of aluminum, It has 0-2% of columbium, 0-2.0% of hafnium, 0.03-0.25% of carbon, and 0.002-0.050% of boron component, and the remaining components are nickel and a subordinate impurity (incidental impurities). In addition, the columbium (Cd) used in this description is synonymous with niobium (Nb).

#### (Example)

The nickel radical-superalloy which can be cast as a single crystal is usually spent on manufacture of the profile member of the high temperature section of an aircraft gas turbine, for example, a revolution blade, and a quiescence blade (stationary vane). This kind of blade member 10 is typically shown in drawing 1, and contains a base (or bottom section) 12 (in order to attach in a disk, it has machined in the shape of "a tree (fir-tree) to rub"), the platform section 14, and the profile part 16 curved aerodynamically. The unit or two or more paths of the fluid (generally air) which circulates during operation of a turbine through this again to the blade member 10, and cools a blade are prepared. A fluid is extruded from the hole put on the front end and the back end, and brings about the surface cooling effectiveness by the laminar flow of the front face of the profile part 16 in many cases. Since this kind of cooling means is well-known and is not required of the technical field concerned because of an understanding of this invention, a detail cannot be touched here. The technique of directivity casting of this kind of blade is also well-known as shown in U.S. Pat. No. 3,494,709, and it is not explained in full detail here.

Usually, the solidified blade member 10 is inspected following the directivity compression which advances downward which is shown by the arrow head 18 toward a base 12 for the check of the direction (axial growth direction) 18 of existence of a grain boundary and axial growth. Although the direction of axial

growth is searched for by X-ray analysis (Laue method of usually common knowledge), about nickel radical-superalloy, it is desirable that it is \*\*15 degrees from [001] crystal orientations. Until now, with the single crystal blade 10, as the mismatch between contiguity particles was typically shown in 20, only a low angle grain boundary called the mismatch to about 6 degrees of maxes was permitted. Generally, if it is the skilled watcher, LAB of 0-3-degree order is visually detectable. However, when becoming a maximum-permissible mismatch to about 6 degrees, as for measurement, dependability had to look at the Laue pattern (Laue pattern) which appears in the either side of the boundaries in question by becoming low by viewing. The Laue pattern method is not so expensive, and according to the custom of the present single crystal inspection, generally, it is required that 3-4 Laue patterns should be taken for every casting. Current also has the uncertainty of detection of a low angle grain boundary in a part, and casting yield is only about 45 to 55%.

A new single crystal superalloy group will be produced by addition of the boron of the amount adjusted although the nickel radical-superalloy which now fits casting as a single crystal product was little, carbon, and a proper hafnium.

It is that the main advantages according to this discovery in addition to an improvement of cycle oxidation and balance between elevated-temperature corrosion resistance are [ the low angle grain boundary in the single crystal product built with the superalloy of this invention ] firmer than the single crystal product by the Prior art. Therefore, LAB which has a mismatch 6 degrees or more compared with it having been presupposed that about 6 degrees of maxes were permissible is also permitted and received with this kind of product before. The increment in the yield of the product which can reduce and permit an inspection fee is based on an improvement of the above-mentioned low angle grain boundary resistance. He can understand that neither LAB nor HAB exists in true "single crystal." However, further, since one and two low angle grain boundaries exist, in addition, they must touch on a single crystal to the single crystal discussed here. As mentioned above, single crystal products, such as a blade 10, are covered over an X-ray test in order to confirm orientation (orientation), and a visual inspection is conducted in order to confirm the existence of an angle-of-elevation grain boundary. In order that the new superalloy of this invention may confirm orientation, an X-ray test is performed, but in order to distinguish LAB and HAB, it is expected that a required X-ray test can be decreased or omitted substantially.

If it puts in another way, the acceptance marginal resistance of LAB by the visual inspection will increase about the profile member built with the new superalloy of this invention from about zero to 3 " to about zero to 9 ", and it will be expected that the Laue measurement is needed only about grain boundary about 9 degrees or more. Please note that the mismatch of a big grain boundary is permitted compared with about 6-degree mismatch permitted with the alloy by the conventional technique in new superalloy. Anything does not have a limit, concerning a grain boundary in a base and a platform part. That is, the grain boundary reinforcement of the product built with the superalloy of this invention is increasing, and HAB is also permissible if it stands on recognition that a platform part and a base have low temperature, compared with a profile part. Therefore, the part shall be equipped with the property of a "single crystal" at least with the "single crystal product" said here. It is expected that the presumed casting yield (estimated casting yield) of the product built with new superalloy on the whole rises to 75 to 85%.

Therefore, it is understood that the superalloy of this invention owns many properties which were excellent even if the angle-of-elevation grain boundary by which orientation was carried out to the whole product even if as a result of processing by DS technique was generated. The superalloy of this invention is built with the usual casting (conventionally cast:cc), and even if it produces two or more random orientation particles which had an angle-of-elevation grain boundary between them, many of these outstanding properties are expectable.

Therefore, it has the improved low angle grain boundary resistance by this invention, and it contains by the percentage which sets chromium, cobalt, molybdenum, a tungsten, titanium, aluminum, columbium, a hafnium, carbon, boron, and a hafnium to the following table [ Ith ] intrinsically (weight) (request), and the nickel radical-superalloy with which a residual component consists of nickel and a subordinate impurity is offered.

第 I 表  
合金成分 (重量%)

| 元素  | 基準          | 良品          | 最良品         |
|-----|-------------|-------------|-------------|
| C r | 7-12        | 7-10        | 9.5-10.0    |
| C o | 5-15        | 5-10        | 7.0-8.0     |
| M o | 0.5-5       | 1-3         | 1.3-1.7     |
| W   | 3-12        | 4-8         | 5.75-8.25   |
| T a | 2-6         | 3-5         | 4.6-5.0     |
| T i | 2-5         | 3-4         | 3.4-3.6     |
| A l | 3-5         | 4-4.5       | 4.1-4.3     |
| C b | 0-2         | 0-1         | 0.4-0.6     |
| H f | 0-2.0       | 0.05-0.5    | 0.1-0.2     |
| C   | 0.03-0.25   | 0.03-0.1    | 0.05-0.07   |
| B   | 0.002-0.050 | 0.002-0.020 | 0.003-0.005 |

the -- the presentation of the various alloys quoted here is shown in II table including the thing of this invention.

第 II 表 合金の組成 I

| (重量百分率)          |                |                |                |     |                |                |                |
|------------------|----------------|----------------|----------------|-----|----------------|----------------|----------------|
|                  | C <sub>r</sub> | C <sub>o</sub> | M <sub>o</sub> | W   | T <sub>a</sub> | T <sub>i</sub> | A <sub>1</sub> |
| ベース <sup>2</sup> | 9.3            | 7.5            | 1.5            | 6.0 | 4.0            | 4.2            | 3.7            |
| 18               | 9.2            | 7.5            | 1.6            | 6.0 | 5.0            | 3.8            | 4.1            |
| 44               | 9.8            | 7.5            | 1.5            | 6.0 | 4.8            | 3.6            | 4.2            |
| 47               | 9.6            | 7.5            | 1.5            | 6.1 | 4.7            | 3.5            | 4.2            |
| 48               | 9.8            | 7.6            | 1.5            | 6.0 | 4.7            | 3.5            | 4.2            |
| 49               | 9.7            | 7.5            | 1.5            | 6.0 | 4.7            | 3.5            | 4.2            |
| 50               | 9.7            | 7.5            | 1.5            | 6.1 | 4.8            | 3.5            | 4.2            |
| 59               | 9.6            | 7.4            | 1.5            | 6.0 | 4.7            | 3.4            | 4.2            |
| 90               | 9.7            | 7.5            | 1.5            | 6.0 | 4.8            | 3.5            | 4.2            |
| AA               | 10.1           | 5.4            | -              | 4.2 | 11.9           | 1.3            | 4.9            |
| BB               | 8.0            | 4.5            | 0.5            | 8.0 | 6.0            | 1.0            | 5.6            |
| B125             | 9.0            | 10.0           | 2.0            | 7.0 | 3.8            | 2.5            | 4.8            |
| R80 <sup>3</sup> | 14.0           | 9.5            | 4.0            | 4.0 | -              | 5.0            | 3.0            |

The upper part of the slab-like (slab-like) ingot 30 by which directivity compression was carried out at the sense of arrow-head 18' is typically shown in drawing 2 in order to build the sample for a trial. The built sample was a single crystal which does not have LAB or has LAB20' parallel to direction 18' of at least one compression, or was an ingot which has two or more HAB(s) (not shown) parallel to direction 18' of compression by the usual DS processing. Although the ingot which has two or more HAB(s) by which orientation was carried out is the same DS processing, it will be able to be built for it to be also alike without using a technique required to build a single crystal, and it will be simply called DS or DS' ingredient here. For the comparison, some of alloys of the Ith table performed the usual casting, and they built the ingot with two or more non-orientation particles which have an angle-of-elevation grain boundary between particles. The heat-treating method used so that duplex gamma' structure (duplexgamma prime structure) might be expressed sufficiently thoroughly about the superalloy of this invention Thus, the ingot (or product) by which DS processing was carried out is slowly heated at about 2310 degrees F. After holding to this temperature for about 2 hours and making a gamma dash phase into the solid solution, it cools to about 1975 degrees F or less at the rate of 100 to 150 degrees F. [ /m ] Subsequently, it cools to about 1200 degrees F at

1. 残部はニッケル及び付随的不純物。
2. 数個のヒート(heat)の平均。
3. プラス 0.030% の Zr。

the rate of about 75 to 150 degrees F per minute, it reheats to about 1975 degrees F over about 1 hour, and cools to about 1200 degrees F at the rate of about 75 to 150 degrees F per minute, and it heats at about 1650 degrees F over about 16 hours, and, finally cools to ambient temperature.

The above-mentioned sample for measuring a physical property was built with the part 32 of the shape of a rod which crossed compression direction 18' of the heat-treated ingot, and was taken by the usual approach. Each single crystal sample from a part 32 contained one LAB of the known orientation decided by X-ray analysis, excluding LAB. Similarly, the sample from the slab by which DS processing was carried out included the non-orientation (randomly oriented) particle of plurality [ sample / from the slab of controlled cooling ], and the non-orientation angle-of-elevation grain boundary including two or more orientation particles and orientation angle-of-elevation grain boundaries.

the [ drawing 3 and ] -- if an III table is seen, it turns out against the knowledge by the conventional technique that it was found out that boron is advantageous to the stress disruptive strength of a single crystal, and it has strengthened LAB which exists in the single crystal built with the alloy of this invention with carbon. the [ drawing 3rd / the / and 4 and ] -- the [ III and ], although "the percentage (% of Perfect Crystal Life) of a perfect-crystal life" is shown in IV table This is the stress destructive life of the alloy of the base presentation (the II table) by which DS processing was carried out so that LAB might not be formed. About the direction of DS, and its right-angled (and the stress axis of a sample (stress axis) parallel [110] direction, it was examined on condition that the same stress as the superalloy compared with it, and temperature, and was used as a comparative criterion. Moreover, for the comparative object, it is the sample of the base presentation which has LAB which showed extent of a mismatch, and the stress destructive life of the sample of the base presentation under DS processing conditions is shown in some tables.

第 III 表 - A  
横 方 向<sup>1</sup> 応 力 破 壊 特 性

| 番号 | ヒート | B<br>ppm | Hf<br>% | L A B             | 温度<br>度 | 応力破壊特性    |                    |         | Aの比率<br>% |
|----|-----|----------|---------|-------------------|---------|-----------|--------------------|---------|-----------|
|    |     |          |         |                   |         | 応力<br>ksi | 寿命<br>時間           | 伸び<br>% |           |
| 1  | 47  | -        | 0.15    | 12.6              | 1600    | 58        | 24.6               | 0.4     | 0.0       |
| 2  | 47  | -        | 0.15    | 11.9              | 1600    | 58        | 10.3               | 0.6     | 1.2       |
| 3  | 48  | 20       | 0.15    | 9.2               | 1600    | 58        | 146.0              | 0.6     | 0         |
| 4  | 48  | 20       | 0.15    | 12.2              | 1600    | 58        | 77.7               | 1.3     | 0         |
| 5  | 50  | 30       | 0.20    | 12.0 <sup>3</sup> | 1600    | ~55       | 175.1              | 2.4     | 1.8       |
| 6  | 49  | 43       | 0.15    | 14.0              | 1500    | 75        | 185.0 <sup>2</sup> | 2.1     | 2.5       |
| 7  | 49  | 43       | 0.15    | 14.0              | 1600    | 58        | 304.0 <sup>4</sup> | 3.8     | 2.5       |
| 8  | 49  | 43       | 0.15    | ~31               | 1600    | 58        | 48.8               | 1.3     | 0.6       |
| 9  | 49  | 43       | 0.15    | ~31               | 1600    | 58        | 46.3               | 1.8     | 0.6       |
| 10 | 49  | 43       | 0.15    | 15                | 1600    | 58        | 109.8              | 0.9     | 1.2       |
| 11 | 59  | 75       | 0.20    | 13.6              | 1600    | 58        | 347.9              | 1.9     | 1.2       |
| 12 | 90  | 46       | 0.15    | 11                | 1600    | 58        | 380.1              | 3.9     | 24.9      |
| 13 | 90  | 46       | 0.15    | 14                | 1600    | 58        | 171.4              | 1.8     | 2.5       |
| 14 | 90  | 46       | 0.15    | 16                | 1600    | 58        | 168.0              | 2.5     | 3.7       |
| 15 | 49  | 40       | 0.15    | 14.0              | 1700    | 45        | 92.2               | 2.5     | 0.7       |
| 16 | 49  | 43       | 0.15    | 14                | 1800    | 30        | 108.7              | 1.9     | 1.3       |
| 17 | 49  | 43       | 0.15    | 15                | 1800    | 24        | 124.7              | 2.5     | 0.6       |
| 18 | 49  | 43       | 0.15    | 15                | 1800    | 30        | 33.3 <sup>5</sup>  | 0.9     | 0.0       |
| 19 | 50  | 30       | 0.20    | 12 <sup>3</sup>   | 1800    | 28        | 234.0 <sup>5</sup> | NA      | NA        |
| 20 | 90  | 46       | 0.15    | 11                | 1800    | 30        | 188.8              | 2.6     | 0.6       |
| 21 | 90  | 46       | 0.15    | 14                | 1800    | 24        | 296.1              | 1.8     | 0         |
| 22 | 90  | 46       | 0.15    | 14                | 1800    | 30        | 51.0               | 1.6     | 2.5       |
| 23 | 90  | 46       | 0.15    | 16                | 1800    | 30        | 73.1               | 3.3     | 0.8       |

1. L A B (又はH A B) を横切り、固形化方向に直角。
2. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 3時間に 104.8 ksiまで荷重を上げ、次に 134.7 ksiに上げることにより 1分で破壊した。
3. 試料の半径部分において。
4. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 4.7時間に 78 ksiまで荷重を上げ 1時間で破壊した。
5. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 50 ksi まで荷重を上げることにより破壊した。

第 III 表-B  
応力破壊特性の比較

| 番号 | ヒート | 寿命                 | ベース合金    |          | ベース合金 |      | ベース合金  |     | C C |    | R 80 |
|----|-----|--------------------|----------|----------|-------|------|--------|-----|-----|----|------|
|    |     |                    | L A B 無し | L A B 寿命 | 度     | 時間   | D S 处理 | 時間  | 時間  | 時間 |      |
| 1  | 47  | 24.6               | 150      | 16.4     | 12    | 2    | 3      |     | 30  |    |      |
| 2  | 47  | 10.3               | 150      | 6.9      | 12    | 2    | 3      |     | 30  |    |      |
| 3  | 48  | 146.0              | 150      | 97.3     | 10    | 15   | 3      |     | 30  |    |      |
| 4  | 48  | 77.7               | 150      | 51.8     | 12    | 2    | 3      |     | 30  |    |      |
| 5  | 50  | 175.1              | 150      | 116.7    | 12    | 2    | 3      |     | 30  |    |      |
| 6  | 49  | 185.0 <sup>2</sup> | 150      | 123.3    |       | NA   |        | 10  |     | 45 |      |
| 7  | 49  | 304.0 <sup>4</sup> | 150      | 202.7    |       | NA   |        | 3   |     | 30 |      |
| 8  | 49  | 48.8               | 150      | HAB      |       | NA   |        | 3   |     | 30 |      |
| 9  | 49  | 46.3               | 150      | HAB      |       | NA   |        | 3   |     | 30 |      |
| 10 | 49  | 109.8              | 150      | 73.2     | 12    | 2    | 3      |     | 30  |    |      |
| 11 | 59  | 347.9              | 150      | 231.9    | 12    | 2    | 3      |     | 20  |    |      |
| 12 | 90  | 380.1              | 150      | 243.4    | 11    | 2-15 |        |     | 30  |    |      |
| 13 | 90  | 171.4              | 150      | 114.3    |       | NA   |        |     | 30  |    |      |
| 14 | 90  | 168.0              | 150      | 112.0    |       | NA   |        |     | 30  |    |      |
| 15 | 49  | 92.2               | 90       | 102.4    |       | NA   |        | 0.5 |     |    |      |
| 16 | 49  | 108.2              | 100      | 108.7    |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 17 | 49  | 124.7              | 375      | 33.3     |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 18 | 49  | 33.3               | 100      | 33.3     |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 19 | 50  | 234.0 <sup>5</sup> | 250      | 93.6     |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 20 | 90  | 118.8              | 100      | 118.8    | 11    | 35   |        |     |     |    |      |
| 21 | 90  | 296.1              | 375      | 79.0     |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 22 | 90  | 51.0               | 100      | 51.0     |       | NA   |        |     |     |    |      |
| 23 | 90  | 73.1               | 100      | 73.1     |       | NA   |        |     |     |    |      |

It is shown in drawing 4 that the superalloy of this invention has the stress disruptive strength which was excellent compared with usual single crystal superalloy in all the mismatch angles to 0 to 18 degrees. Similarly, the mismatch angle of twice [ about ] as many magnitude as this can be borne rather than the according [ on all the percentage level of a destructive life and / the superalloy of this invention ] to Prior art although there is nothing single crystal superalloy which is LAB bears and it obtains. the -- even if DS processing is carried out so that HAB may be formed as shown in IV table, the superalloy of this invention has the outstanding stress disruptive strength.

第 IV 表  
応力破壊強度<sup>1</sup>  
(DA処理高角粒界試料)

| ヒート | B  | 温度   | 応力破壊特性 |                    |        | 相対的応力破壊寿命(時間) |      |        |           |         |
|-----|----|------|--------|--------------------|--------|---------------|------|--------|-----------|---------|
|     |    |      | ppm    | ° F                | 応力 ksi | 寿命 時間         | 伸び % | Aの比率 % | LAB無し 110 | D S ベース |
| 47  | 0  | 1400 | 90     | 4.0                | 0.9    | 0.0           | 220  | NA     | 100       |         |
|     |    | 1600 | 55     | 1.9                | 1.0    | 0.0           | 230  | <3     | 45        |         |
|     |    | 1800 | 26     | 2.3                | 2.1    | 2.7           | 250  | <1     | 65        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 3.1                | 1.0    | 0.0           | 250  | <4     | 10        |         |
| 48  | 20 | 1400 | 90     | 3.3                | 0.8    | 0.0           | 220  | NA     | 100       |         |
|     |    | 1600 | 55     | 15.6               | 0.     | 0.8           | 230  | <3     | 45        |         |
|     |    | 1800 | 26     | 9.2                | 1.1    | 0.0           | 250  | <1     | 65        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 4.5                | 0.0    | 0.0           | 250  | <4     | 10        |         |
| 50  | 30 | 1400 | 90     | 184.4 <sup>2</sup> | 1.9    | 3.8           | 220  | NA     | 100       |         |
|     |    | 1600 | 55     | 69.2               | 1.5    | 0.0           | 230  | <3     | 45        |         |
|     |    | 1800 | 26     | 65.6               | 1.0    | 0.0           | 250  | <1     | 65        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 9.1                | 1.6    | 1.3           | 250  | <4     | 10        |         |
| 49  | 43 | 1400 | 90     | 92.5 <sup>3</sup>  | 3.7    | 6.2           | 220  | NA     | 100       |         |
|     |    | 1600 | 55     | 133.8              | 1.3    | 2.5           | 230  | <3     | 45        |         |
|     |    | 1800 | 26     | 50.0               | 1.2    | 0.0           | 250  | <1     | 65        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 2.9                | 1.9    | 2.0           | 250  | <4     | 10        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 1.8                | MA     | 0.0           | 250  | <4     | 10        |         |
| 59  | 75 | 1400 | 90     | 92.4 <sup>4</sup>  | 10.8   | 32.0          | 220  | NA     | 100       |         |
|     |    | 1600 | 55     | 54.1               | 0.9    | 0.0           | 230  | <3     | 45        |         |
|     |    | 1800 | 26     | 98.1               | 1.7    | 0.6           | 250  | <1     | 65        |         |
|     |    | 2000 | 12     | 4.1                | NA     | 0.6           | 250  | <4     | 10        |         |
| AA  | -  | 1600 | 50     | 0.3                | -      | -             | -    | -      | -         |         |

1. C C を除き、すべて D S 方向に直角。
2. 段階的に荷重を 100 ksi に上げて 2.2 時間置き、110 ksi に上げて 0.8 時間置き、120 ksi に上げて 0.2 時間で破壊。
3. 段階的に荷重を 110 ksi に上げて 21.9 時間置き、120ksi に上げて 2.1 時間置き、130ksi に上げて 0.2 時間で置き、140 ksi に上げて 1.3 時間置き、150ksi に上げて 0.3 時間で破壊。
4. 段階的に荷重を 110 ksi に上げて 21.8 時間置き、120ksi に上げて 2.2 時間置き、130ksi に上げて 0.1 時間で置き、140ksi に上げて 0.2 時間で破壊。

the -- V -- a table -- Mach -- one -- gas -- a rate -- it can set -- natural gas -- flame -- using -- a table -- being shown -- conditions -- the bottom -- having carried out -- coating -- carrying out -- having -- \*\*\*\* -- one -- /-- four -- an inch -- x -- three -- an inch -- (one -- /-- four -- ' -- ' -- x -- three -- ' -- ' --) -- being long -- a round head -- a pin -- a sample -- being related -- a cycle -- an oxidation test -- a result -- it is . Since it was

exposed uniformly, it was made to rotate, and the sample repeated the cycle which takes out from flame once in 1 hour, and is cooled to a room temperature. Outside metal loss was measured about the part which cut off the die-length direction of a sample horizontally. The difference of the diameter of the pin before and behind a trial was divided by 2, and the metal loss per each side face searched for it. The data of a table are the average of the measured value of two diameters which intersect the right angle of a sample.

The data of the Vth table are shown in drawing 5 in a graph. Although the more typical alloy BB of the cycle oxidation resistance of the superalloy of this invention is not better, the oxidation resistance of the superalloy of this invention shows the improvement which can be satisfied enough and exceeds a base alloy and the oxidation resistance of R125. It is thought that it is because the oxidation resistance improved compared with the base superalloy of the superalloy of this invention mainly enlarged the aluminum pair titanium ratio. If heat (heat) 44 and the data of 49/50 are compared, the cycle-proof oxidizing quality is good further by addition of a hafnium.

第 V 表

## サイクル酸化試験(マッハ1)

1回/1時間のサイクルにおける外側金属損失(mil/片側)

| ヒート              | 温度   | 時 間  |        |      |           |      |      |                        |
|------------------|------|------|--------|------|-----------|------|------|------------------------|
|                  |      | 71   | 89     | 99   | 133       | 157  | 181  | 200                    |
| 47               | 2075 |      | 0      |      | 0.25      |      |      | 0.25[7.5] <sup>2</sup> |
| 48               | 2075 |      | 0[7.5] |      | 0.5[10.5] |      |      | 1.0[18.3]              |
| 50               | 2075 |      | 0.25   |      | 0.5       |      |      | 1.0                    |
| 59               | 2075 |      | 0      |      | 0.25      |      |      | 0.5[4.0]               |
| ベース <sup>1</sup> | 2075 |      | 15.0   |      | 22.5      |      |      | 36.5                   |
| AA               | 2075 |      | 4.0    |      | 6.5       |      |      | 10.0                   |
| 47               | 2150 | 0.5  |        | 5.5  |           | 20.3 | 23.5 |                        |
| 48               | 2150 | 3.7  |        | 6.0  |           | 21.3 | 25.8 |                        |
| 49               | 2150 | 0.5  |        | 5.7  |           | 18.8 | 25.0 |                        |
| 50               | 2150 | 0.3  |        | 5.5  |           | 18.5 | 24.8 |                        |
| 59               | 2150 | -    |        | 13.5 |           | 23.8 | 30.8 |                        |
| ベース <sup>1</sup> | 2150 | 22.2 |        | 36.1 |           | 53.5 |      | 73.2                   |
| B125             | 2150 | 26.3 |        | 39.5 |           | 58.8 |      | 83.8                   |

1. 数個のヒートの平均。

2. [ ]は1つのピットの深さ(ミル)。

the -- the result of the high temperature corrosion test about the sample of the 1/8 inch x2 inch (1/8"x2") long round-head pin which was performed under the conditions shown in a table using the combustion flame of JP-5 fuel which added only ppm which had the salt shown in products of combustion and by which coating is not carried out is shown in VI table. Since it was exposed uniformly, it was made to rotate, and the sample repeated the cycle which will take out from flame once on the 1st and is cooled to a room temperature. the -- the data of VI table give elevated-temperature corrosion resistance -- being alike -- carbon needs to exist in the superalloy of this invention and it is shown that the elevated-temperature corrosion resistance of the superalloy of this invention is superior to Alloys AA and BB. Therefore, when the superalloy of this invention mainly enlarged the aluminum pair titanium ratio of a base alloy for carbon and a hafnium, cycle oxidation and balance between the resistance over high temperature corrosion are improved.

## 第 VI 表

## 高 温 腐 食 試 驗

| 温度<br>ヒート | ° F  | 塩<br>ppm | 時間<br>hr | 金屬損失<br>mm/片側 |
|-----------|------|----------|----------|---------------|
| 44        | 1600 | 1        | 613      | 1.7           |
| ベース       | 1600 | 1        | 613      | 1.0           |
| 18        | 1600 | 2        | 402      | 36.0          |
| 44        | 1600 | 2        | 620      | 1.0           |
| ベース       | 1600 | 2        | 620      | 1.5           |
| AA        | 1600 | 2        | 470      | 11.8          |
| BB        | 1600 | 2        | 620      | 28.0          |
| 44        | 1700 | 5        | 478      | 6.6           |
| ベース       | 1700 | 5        | 478      | 11.3          |
| AA        | 1700 | 5        | 478      | 30.1          |

Boron and carbon of an amount which were adjusted although it was little, And since the concept of invention hung up over here [ of improving the low angle grain boundary resistance of the nickel radical-superalloy suitable for adding a hafnium optionally and casting as a single crystal product ] has the actual evidence of being applicable to other nickel radical-single crystal superalloy It will be understood that it can carry out to the activity which is in invention which described various kinds of modification and alterations which were not mentioned to especially here here, and was described here without separating from the pneuma of invention decided by especially the generic claim.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

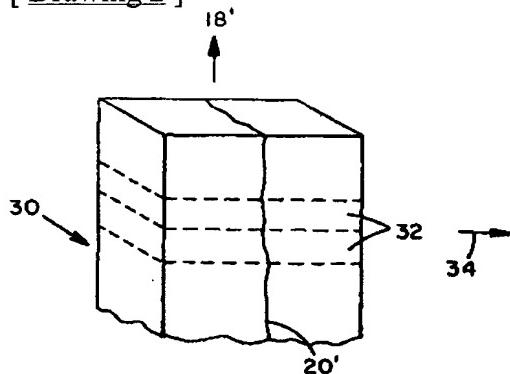
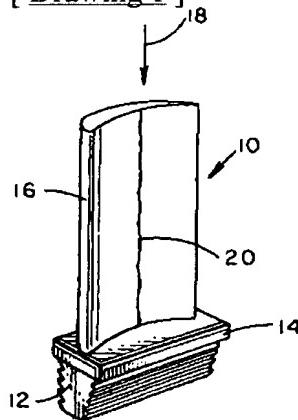
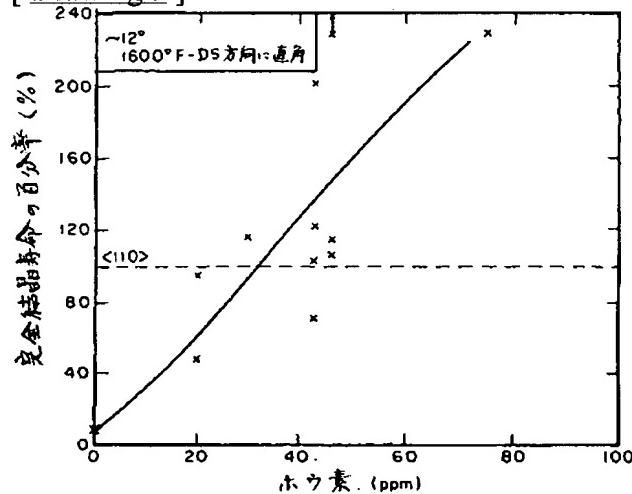
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

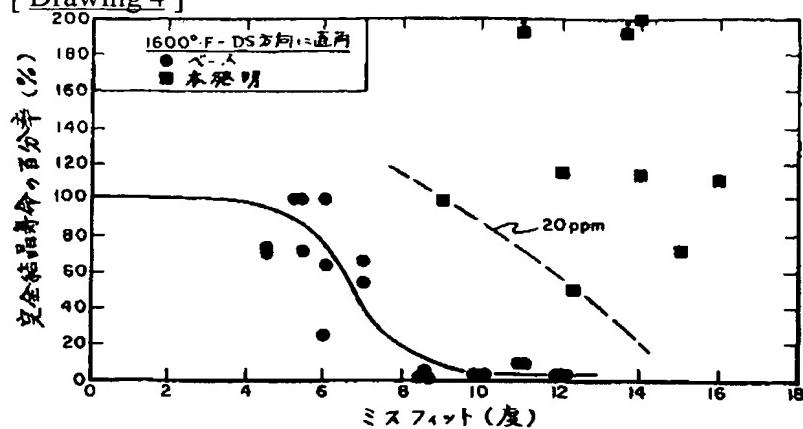
---

**DRAWINGS**

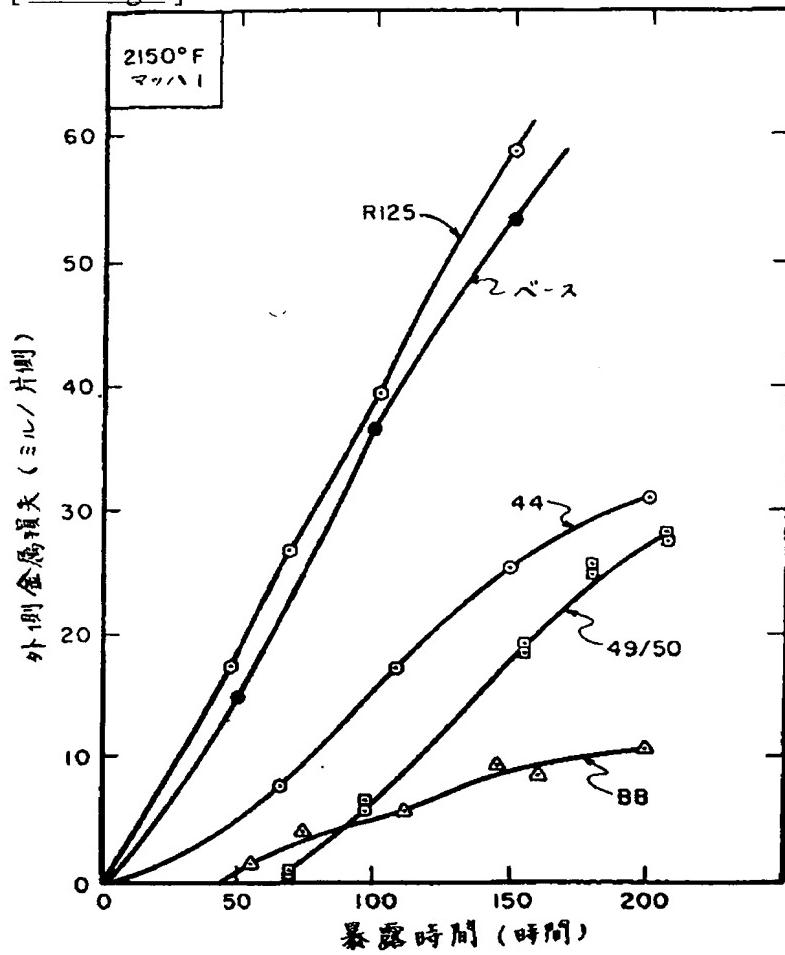
---

**[ Drawing 2 ]****[ Drawing 1 ]****[ Drawing 3 ]**

[ Drawing 4 ]



[ Drawing 5 ]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3402603号

(P 3 4 0 2 6 0 3)

(45) 発行日 平成15年5月6日(2003.5.6)

(24) 登録日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51) Int. Cl.

C22C 19/05

識別記号

F I

C22C 19/05

C

請求項の数11 (全14頁)

(21) 出願番号

特願平1-800016

(22) 出願日

平成1年5月30日(1989.5.30)

(65) 公開番号

特開平5-59473

(43) 公開日

平成5年3月9日(1993.3.9)

審査請求日

平成8年5月16日(1996.5.16)

審判番号

不服2001-5865(P 2001-5865/J 1)

審判請求日

平成13年4月13日(2001.4.13)

(73) 特許権者

390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
GENERAL ELECTRIC COMPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケ  
ネクタディ、リバーロード、1番

(72) 発明者

アール・ウォーレン・ロス

アメリカ合衆国オハイオ州45229、シン  
シナティ、ペトルア・アベニュー 730

(74) 代理人

100093908

弁理士 松本 研一

合議体

審判長 奥井 正樹

審判官 平塚 義三

審判官 酒井 美知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単結晶製品を製造するための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基—超合金

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に、重量百分率で9.5—10.0%のクロム、7.0—8.0%のコバルト、1.3—1.7%のモリブデン、5.75—6.25%のタングステン、4.6—5.0%のタンタル、3.4—3.6%のチタン、4.1—4.4%のアルミニウム、0.4—0.6%のニオブ、0.1—0.2%のハフニウム、0.05—0.07%の炭素、及び0.003—0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基—超合金からなる単結晶鋳造製品であって、当該単結晶鋳造製品に存在するあらゆる低角粒界が0°以上であり、改善された低角粒界耐性を有するとともに耐サイクル酸化性と高温耐食性との均衡に優れたニッケル基—超合金。

【請求項2】 全体的組成が、本質的に、重量百分率で9.5—10.0%のクロム、7.0—8.0%のコバルト、1.3—1.7%のモリブデン、5.75—6.25%のタングステン、4.6—5.0%のタンタル、3.4—3.6%のチタン、4.1—4.4%の

2

アルミニウム、0.4—0.6%のニオブ、0.1—0.2%のハフニウム、0.05—0.07%の炭素、及び0.003—0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基—超合金からなる単結晶鋳造製品であって、当該単結晶鋳造製品に存在するあらゆる低角粒界が0°以上であり、改善された低角粒界耐性を有するとともに耐サイクル酸化性と高温耐食性との均衡に優れたニッケル基—超合金。

【請求項3】 当該鋳造製品に存在するあらゆる低角粒界が0°から20°の範囲である請求項2記載の鋳造製品。

【請求項4】 ガスタービンエンジン用の翼部材である請求項3記載の鋳造製品。

【請求項5】 全体的組成が、本質的に、重量百分率で9.5—10.0%のクロム、7.0—8.0%のコバルト、1.3—1.7%のモリブデン、5.75—6.25%のタングステン、4.6—

5.0%のタンタル、3.4—3.6%のチタン、4.1—4.4%のアルミニウム、0.4—0.6%のニオブ、0.1—0.2%のハフニウム、0.05—0.07%の炭素、及び0.003—0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基—超合金からなる鋳造製品であって、改善された低角粒界耐性を有するとともに耐サイクル酸化性と高温耐食性の均衡に優れ、少なくとも一部が単結晶である鋳造製品。

【請求項6】上記単結晶部分に存在するあらゆる低角粒界が0°以上である請求項5記載の鋳造製品。

【請求項7】上記単結晶部分に存在するあらゆる低角粒界が0°から20°の範囲である請求項6記載の鋳造製品。

【請求項8】少なくとも翼部分が上記単結晶部分からなるガスタービンエンジン用の翼部材である請求項6記載の鋳造製品。

【請求項9】全体的組成が、本質的に、重量百分率で9.5—10.0%のクロム、7.0—8.0%のコバルト、1.3—1.7%のモリブデン、5.75—6.25%のタンズステン、4.6—5.0%のタンタル、3.4—3.6%のチタン、4.1—4.3%のアルミニウム、0.4—0.6%のニオブ、0.1—0.2%のハフニウム、0.05—0.07%の炭素、及び0.003—0.005%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基—超合金からなる鋳造製品であって、改善された低角粒界耐性を有するとともに耐サイクル酸化性と高温耐食性の均衡に優れた鋳造製品。

【請求項10】方向性凝固により得られた請求項9記載の鋳造製品。

【請求項11】通常の方法で鋳造された請求項9記載の鋳造製品。

#### 【発明の詳細な説明】

ここに開示し保護を請求する発明は、1981年10月2日に米国特許庁に受理された出願番号307,819号に開示し保護を請求した発明と関連がある。

#### (産業上の利用分野)

本発明は、全般的には、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレード(rotating blade)に有用な、単結晶製品として鋳造可能なニッケル基—超合金に関するものである。

#### (従来の技術)

ガスタービン・エンジンの効率は、エンジンの各種部品の作動温度に大きく左右され、作動温度が高くなれば効率が良くなる。効率を上げるために研究により、ますます高温に耐えつつ基本的な材料の性質を維持できる耐熱超合金が開発されるに至った。また、作動温度をますます高くしたいという要求からも、高度に複雑な鋳造空洞形状、例えば、そのような形状を生むため使用される材料を効率良く冷却するブレード(blade)及びベーン(vane)が開発されるに至った。

通常の鋳造法による普通ニッケル基—超合金と呼ばれ

る初期のニッケル基—超合金に用いられた鋳造法では、一般に粒子間に粒界を有する結晶学的にでたらめな向きを向いた(無配向の)多数の等軸単結晶(粒子)から構成される部分が生じた。粒界は極度に無配向な構造の領域であり、その幅は原子の直径の数倍にすぎず、隣接する粒子間における結晶学的配向差(crystallographic orientation difference)を調節する(accommodate)のに役立つ。

10 高角粒界(hugh angle grain boundary:HAB)とは隣接する粒子間の結晶学的配向差が約5—6°以上の境界であると一般に考えられている。高角粒界は数百エルグ/cm<sup>2</sup>のオーダーの高表面エネルギーの領域であり、構造の説明やモデル化の容易にできないほど極度にランダムなミスフィット(misfit)の場所である。これらのエネルギーの高さとランダムさのため、高角粒界は極めて流動性に富み、拡散、沈降そして相転移などの固体反応を起こしやすい場所であるから、高角粒界は多結晶金属の変形・破碎特性及び化学的特性(例えば酸化や高温腐食に対する耐性)に重要な役割を演じる。

20 また、HABの高いエネルギーと無秩序のため、不純物の原子は高角粒界の方へ選択的に引き寄せられ(偏析)、粒界における不純物の原子の濃度は、粒子内における同じ不純物の原子の濃度より数桁大きくなることもある。高角粒界にこのような高い不純物原子濃度が存在すれば金属の機械的、化学的性質を更に変えることもありうる。例えば、ニッケル基—超合金では、鉛及びビスマスは粒界に偏析する有害な不純物である。高温においては、微量(即ち数ppm)でもニッケル基—超合金粒界におけるこの種の不純物は、機械的特性(例えば、応力破壊強度)を損ない、破壊は一般に粒界において生じる。

高角粒界とは対照的に、亜結晶粒界(subgrain boundary)とも呼ばれる低角粒界(low angle grain boundary)は、隣接する粒子間の結晶学的配向差が約5°以下の境界であると一般に考えられている。しかし、高角粒界あるいは低角粒界としての分類は、人により、また分類を行なう機関により異なることがある点に留意されたい。境界を横ぎる配向差が1°以下になると考えられる低角粒界(LAB)という限定された場合については、そ40 の境界は稜転移(edge dislocation)、即ち傾斜境界(tilt boundary)の正規アレイ(regular array)に関して説明(モデル化)することができる。ミスマッチ(mismatch)は技術的にはあらゆる隣接粒子間のものであり、境界それ自体のものではないが、ミスマッチの程度は普通境界が引合いに出されるので、例えば、5°の低角粒界という用語は、ここでは同意語として使用するものとする。

低角粒界にははるかに高度な秩序があり、高角粒界よりも低い表面エネルギーを有する。高度な秩序と低い表面エネルギーのため、流動性が低く不純物原子の吸引が少な

くなり、このため高角粒界に比べて機械的、化学的性質に及ぼす効果が少なくなる。従って、いかなる粒界も好ましい条件を作るものではないが、低角粒界は高角粒界に比べれば好ましいといえる。

強度及び酸化耐性などの他の必要な性質を損なうことなく高温に耐える通常の超合金の能力の改善は合金の開発及び処理技法の改善により達成された。これらの改善は、この種の超合金の強度その他の重要な特性が粒界の強度に依存するという結論に従って生まれた。この種の通常の超合金の改善のため初期の努力は、炭素 (C) 、ホウ素 (B) 、ジルコニウム (Zr) 及びハフニウム (Hf) など各種の粒界強化元素を添加して粒界を強化することに向けられた。

これに続いて、成長又は固形化の方向に一致するよう粒界を選択配向させることによる通常のニッケル基一超合金の改善が開始された。粒界の選択配向により、一般に单一の結晶学的方向に配向された長くて細い(柱状)粒子の柱状粒子構造が生まれ、成長又は固形化の方向を横切る粒界を最小にしたり無くすることになる。使用された方向性固形化 (directional solidification: DS) 処理は、永らくマグネット及び変圧器用の粒子配向珪素鋼板などの他の目的に使われていた。その処理は例えばスマッシー (Smashey) による米国特許第3, 897, 815号に説明され、改良が加えられている。ここで引用されるすべての米国特許の開示内容は、参考として取り入れてある。

通常の鋳造超合金物品に比べて、方向性固形化 (DS) された物品は、固形化の方向を横切る粒界を無くしたり最小とするので柱状粒子が主応力軸 (principal stress axis) に平行に揃うため強度の増大を示した。また、好ましい粒子配向のため、DSによって延性及び低サイクル耐疲労性などの他の特性が向上した。しかしながら、このようにDSされた製品の長さ方向の柱状粒界の存在により、横方向には強度及び延性の低下があった。Hf、C、B、及びZrを添加剤として用いこの種の合金の横方向粒界強度を改善しようとする試みは通常の等軸ニッケル基一超合金について以前に行われた。しかしながら、これらの元素を大量に添加すれば融点の低下剤として作用し熱処理への制約を生じたので、この種の方向性固形化超合金内部に最大強度を作り出すことはできなかった。

一時は、製品を完全な単結晶としていろんな形状に鋳造して粒界を全く無くすることができるという認識がなされていた。次の論理的段階は、単結晶としての超合金の固形化を可能とするように処理を変えて、以前にDSされた製品に見られた長さ方向に延びる高角粒界を無くすることであった。

単結晶合金冶金術で從来教えられていたことは、ホウ素、ジルコニウム及び炭素などの元素は避けるべきであり、商業的溶融と合金化の慣行と技術の場合にはできるだけ含有量を少なくせよということであった。例えば、

米国特許第3, 494, 709号ではB及びZrの有害な効果を述べて、これらの元素をそれぞれ0.001%及び0.01%に制限するよう提唱している。米国特許第3, 567, 526号ではCを完全に除くことにより単結晶超合金物品の疲労特性を改善できると説いている。

米国特許第4, 116, 723号では、Co、C、B、及びZrを含有する同種のニッケル基一超合金に比べて、たとえば、クリープ及び破碎に至る時間などの機械的特性が優れていると言われる、意図的にCo、B、Zr及びCを添加しない均質な単結晶ニッケル基一超合金が開示されている。その中で、コバルトは約0.5%以下、できれば0.2%以下に抑えて、位相的に閉じている有害な詰まった位相 (topologically close packed phase: TCP) (例えば $\rho$ 及び $\mu$ ) の形成を排除すべきことを教えている。その中では更に、炭素、ホウ素及びジルコニウムのグループのどの1つの元素も50ppm以上存在してはならず、できればこの種の不純物の総量は100ppm以下に抑え、最も好ましいのは30ppm以下とすること、そしてB及びZrは20ppm以下に保持すべきことを説いている。いずれの場合も炭素はMC型炭化物を形成しうる以下の量に抑えなければならないと説いている。その後、米国特許第4, 209, 348号では、3~7%のCoであれば単結晶ニッケル基一超合金に含まれていてもTCPを形成することは無いと発表されている。

C、B及びZrを制限するもう1つの目的は、 $\gamma'$ 相融解 (gamma prime solvus) 温度に関連して溶解開始温度を上げることにより、溶質に富んだ領域の局部的溶解を起こすことなく適時に $\gamma'$ 相の完全な溶解を可能とすることにある。しかしながら、最近、米国特許第4, 402, 773号の少量のハフニウムを有する種のニッケル基一超合金に加えることが単結晶製品の鋳造に効果のこと、例えば、この種の製品は従来の技術によるものより $\gamma'$ 相融解温度と溶解開始温度との間の温度範囲が広くなるという意味で諸特性を向上し熱処理性を良くすることが認められるようになった。

#### (発明の概要)

本発明により、単結晶製品製造のための改善された低角粒界耐性を有するニッケル基一超合金が提供される。低角粒界耐性の改善は、単結晶製品としての鋳造に適したニッケル基一超合金が、従来の技術の教義とは対照的に、少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして適宜ハフニウムの添加により可能であり、これが主に粒界強度の改善によることが分かったという発見から出てきたものである。また、本発明の超合金は、主に炭素とハフニウム、そしてアルミニウム対チタン比の増加によりサイクル酸化 (cyclic oxidation) と高温耐食性的均衡も改善されている。

この粒界強度の増強の1つの結果として、本発明のニッケル基一超合金においては、従来の技術による単結晶超合金に対する6°という限界よりはるかに大きな粒界

のミスマッチ (mismatch) にも耐えることができる。換言すれば、例えば、費用のかさむX線技法に頼るまでもなく通常の検査法により広い範囲にわたる粒界を受け入れるので検査費用が安く済むことになる。本発明のニッケル基一超合金は、航空機ガスタービン・エンジンの高熱部材、特に回転ブレードとして方向性固形化される (directionally solidified) 場合には特に有用である。

概略的に言えば、本発明の単結晶超合金は実質的に重量比で約、7-12%のクロム、5-15%のコバルト、0.5-5%のモリブデン、3-12%のタンクスチール、2-6%のタンタル、2-5%のチタン、3-5%のアルミニウム、0-2%のコロンビウム、0-2.0%のハフニウム、0.03-0.25%の炭素、及び0.002-0.050%のホウ素成分を有し、残りの成分がニッケル及び付随的不純物 (incidental impurities) である。なお、本明細書中で用いるコロンビウム (Cd) はニオブ (Nb) と同義である。

#### (実施例)

単結晶として铸造可能なニッケル基一超合金は、航空機ガスタービンの高熱部の翼型部材、例えば、回転ブレード及び静止ベーン (stationary vane) の製造に通常使われている。この種のブレード部材10は模式的に第1図に示されており、基部 (又は根元部) 12 (ディスクに取付けるため「もみの木 (fir-tree)」状に機械加工してある)、プラットホーム部14、及び空気力学的にカーブした翼型部分16を含んでいる。ブレード部材10にはまた、これを通してタービンの運転中に循環されブレードを冷却する流体 (一般に空気) の単数または複数の通路が設けられる。流体は前端及び後端に置かれている孔から押し出され翼型部分16の表面の層流による表面冷却効果をもたらすことが多い。この種の冷却手段は当該技術分野では公知であり、本発明の理解のため必要ではないのでここでは詳細に触れない。この種のブレードの方向性铸造の技法も、例えば、米国特許第3,494,709号に示されているように公知であり、ここでは詳述しない。

通常基部12へ向かって矢印18で示される下向きに進行する方向性固形化に続き、固形化されたブレード部材10は粒界の存在と軸成長の方向 (axial growth direction) 18の確認のために検査される。軸成長の方向はX線解析により (通常は周知のラウエ法により) 求めるが、ニッケル基一超合金については [001] 結晶軸方向から±15° であることが望ましい。

これまで、単結晶ブレード10では、隣接粒子間のミスマッチは、20に模式的に示すように最大約6°までのミスマッチといった低角粒界のみが許容されていた。一般に、熟練した観測者であれば0~3°のオーダーのLABを目視で検出することができる。しかしながら、約6°までの最大許容ミスマッチとなれば、目視により測定は信頼性が低くなり、問題の境界のいずれかの側に現れ

るラウエ・パターン (Laue pattern) を見なければならなかった。ラウエ・パターン法はそれほど高価ではなく、現行の単結晶検査の慣行によれば铸造ごとに3~4個のラウエ・パターンを取ることが一般に要求される。現在は、一部には低角粒界の検出の不確実さもあって铸造収率は約45-55%にすぎない。

今や単結晶製品として铸造に適するニッケル基一超合金は、少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして適宜ハフニウムの添加により新しい単結晶超合金群が生まれることになった。

サイクル酸化と高温耐食性の間の均衡の改善に加えて、この発見による主要な利点は、本発明の超合金から造った単結晶製品における低角粒界は従来の技術による単結晶製品よりも強固なことである。従って、以前は最大約6°なら許容できるとされたのに比べ6°以上のミスマッチを有するLABもこの種の製品で許容され、受容される。検査費用の低減および許容できる製品の収量の増加は、前述の低角粒界耐性の改善に基づくものである。真の「単結晶」にはLABもHABも存在しないことが理解できよう。しかし更に、ここに論じる単結晶に1つや2つの低角粒界は存在することもあり、なお単結晶については触れておかねばならない。

上述のように、ブレード10などの単結晶製品はオリエンテーション (orientation) を確かめるためX線テストにかけ、高角粒界の有無を確かめるため目視検査を行なう。本発明の新しい超合金はオリエンテーションを確かめるためX線テストは行なうが、LABとHABを区別するため必要なX線テストは大幅に減少または省略できると予想される。

換言すれば、目視検査によるLABの受容限界耐性は、本発明の新しい超合金から造った翼型部材については、約0-3°から約0-9°に増え、ラウエ測定は約9°以上の粒界についてのみ必要になると予想される。新しい超合金では、従来技術による合金で許容された約6°のミスマッチに比べ大きな粒界のミスマッチが許容されることに注目されたい。基部及びプラットホーム部分では粒界に関しては何も制限はない。即ち、本発明の超合金から造った製品の粒界強度が増しており、翼型部分に比べプラットホーム部分及び基部は温度が低いという認識に立てばHABも許容することができる。従って、ここに言う「単結晶製品」とは、少なくともその一部が「単結晶」の性質を備えているものとする。全体的には、新しい超合金から造った製品の推定铸造収率 (estimated casting yield) は75から85%に上昇するものと予想される。

従って、本発明の超合金は、たとえDS技法による処理の結果製品全体に配向された高角粒界が生じても優れた諸特性を所有していると理解される。本発明の超合金が通常の铸造法で造られ (conventionally cast:CC) 、その間に高角粒界を持った複数のランダム配向粒子を生じ

たとしても、この優れた諸特性を期待することができる。

従って、本発明により、改善された低角粒界耐性を有し、本質的にクロム、コバルト、モリブデン、タングステン、チタン、アルミニウム、コロンビウム、ハフニウム、

ム、炭素、ホウ素及び(所望により)ハフニウムを以下の第I表に定める(重量)百分率で含有し残余の成分はニッケル及び付随的不純物からなるニッケル基-超合金が提供される。

### 第 I 表

#### 合金成分(重量%)

| 元素  | 基準          | 良品          | 最良品         |
|-----|-------------|-------------|-------------|
| C r | 7-12        | 7-10        | 9.5-10.0    |
| C o | 5-15        | 5-10        | 7.0-8.0     |
| M o | 0.5-5       | 1-3         | 1.3-1.7     |
| W   | 3-12        | 4-8         | 5.75-8.25   |
| T a | 2-6         | 3-5         | 4.6-5.0     |
| T i | 2-5         | 3-4         | 3.4-3.6     |
| A l | 3-5         | 4-4.5       | 4.1-4.3     |
| C b | 0-2         | 0-1         | 0.4-0.6     |
| H f | 0-2.0       | 0.05-0.5    | 0.1-0.2     |
| C   | 0.03-0.25   | 0.03-0.1    | 0.05-0.07   |
| B   | 0.002-0.050 | 0.002-0.020 | 0.003-0.005 |

第II表には、本発明のものを含み、ここに引用されて

いる、各種合金の組成を示す。

|                  | <u>C<sub>r</sub></u> | <u>C<sub>o</sub></u> | <u>M<sub>o</sub></u> | <u>W</u> | <u>T<sub>a</sub></u> | <u>T<sub>i</sub></u> | <u>A<sub>1</sub></u> | <u>C<sub>b</sub></u> | <u>H<sub>f</sub></u> | <u>C</u> | <u>B</u> |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|----------|
| ベース <sup>2</sup> | 9.3                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.0      | 4.0                  | 4.2                  | 3.7                  | 0.5                  | -                    | -        | -        |
| 18               | 9.2                  | 7.5                  | 1.6                  | 6.0      | 5.0                  | 3.8                  | 4.1                  | 0.5                  | 0.10                 | -        | -        |
| 44               | 9.8                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.0      | 4.8                  | 3.6                  | 4.2                  | 0.5                  | 0                    | 0.05     | 0        |
| 47               | 9.6                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.1      | 4.7                  | 3.5                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.15                 | 0.06     | 0        |
| 48               | 9.8                  | 7.6                  | 1.5                  | 6.0      | 4.7                  | 3.5                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.15                 | 0.06     | 0.0018   |
| 49               | 9.7                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.0      | 4.7                  | 3.5                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.15                 | 0.05     | 0.0043   |
| 50               | 9.7                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.1      | 4.8                  | 3.5                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.20                 | 0.05     | 0.0030   |
| 59               | 9.6                  | 7.4                  | 1.5                  | 6.0      | 4.7                  | 3.4                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.19                 | 0.05     | 0.0076   |
| 90               | 9.7                  | 7.5                  | 1.5                  | 6.0      | 4.8                  | 3.5                  | 4.2                  | 0.5                  | 0.15                 | 0.05     | 0.0046   |
| AA               | 10.1                 | 5.4                  | -                    | 4.2      | 11.9                 | 1.3                  | 4.9                  | -                    | -                    | 0.0038   | -        |
| BB               | 8.0                  | 4.5                  | 0.5                  | 8.0      | 6.0                  | 1.0                  | 5.6                  | -                    | 0.1                  | -        | -        |
| B125             | 9.0                  | 10.0                 | 2.0                  | 7.0      | 3.8                  | 2.5                  | 4.8                  | -                    | 1.5                  | 0.11     | 0.0150   |
| R80 <sup>3</sup> | 14.0                 | 9.5                  | 4.0                  | 4.0      | -                    | 5.0                  | 3.0                  | -                    | -                    | 0.17     | 0.0150   |

第 II 表 合金の組成

(重量百分率)

1. 残部はニッケル及び付随的不純物。
2. 数個のヒート(heat)の平均。
3. プラス 0.030% の Z<sub>r</sub>。

第2図に模式的に示されているのは、試験用試料を造るため矢印18'の向きに方向性固形化されたスラブ状(slab-like) インゴット30の上部である。造られた試料は、LABを持たないか、少なくとも1つ固形化の方向18'に平行なLAB20'を有する単結晶であるか、或いは通常のDS処理により固形化の方向18'に平行な複数のHAB(図示されていない)を有するインゴットであった。配向された複数のHABを有するインゴットは同じDS処理ではあるが单結晶を造るに必要な技法を使わずににも造ることができ、ここでは単純にDSまたはDS'材料と呼ぶことにする。比較のため、第I表の合金のいくつかもまた通常の鋳造を行って、粒子間に高角粒界を有する複数の無配向

粒子を持つインゴットを造った。  
本発明の超合金について二重γ'構造(duplexgamma prime structure)を十分完全に現すように用いられた熱処理法は、このようにDS処理されたインゴット(又は製品)をゆっくり約2310°Fに加熱し、この温度に約2時間保持してγ'相を固溶体にしてから、毎分100°Fから150°Fの速度で約1975°F以下まで冷却し、次いで毎分約75°Fから150°Fの速度で約1200°Fまで冷却し、約1時間かけて約1975°Fまで再加熱し、毎分約75°Fから150°Fの速度で約1200°Fまで冷却し、約16時間かけて約1650°Fに加熱し、最後に周囲温度まで冷却する。  
物理的性質を測定するための前述の試料は、熱処理さ

れたインゴットの固形化方向 $18'$ を横切ってとられた棒状の部分32から通常の方法で造られた。部分32からのそれぞれの単結晶試料は、LABを含まないか、X線解析で確定された既知の配向のLAB1個を含んでいた。同様に、DS処理されたスラブからの試料は複数の配向粒子及び配向高角粒界を含み、CC処理のスラブからの試料は複数の無配向 (randomly oriented) 粒子及び無配向高角粒界を含んでいた。

第3図及び第III表を見れば、従来技術による知見に反して、ホウ素は、単結晶の応力破壊強度に有利であることが見出だされ、炭素とともに本発明の合金から造った単結晶に存在するLABを強化していることが分かる。

第3及び第4図、そして第III及び第IV表には「完全結晶寿命の百分率 (% of Perfect Crystal Life)」が示されているが、これはLABを形成しないようにDS処理されたベース組成(第II表)の合金の応力破壊寿命であり、DS方向と直角(そして試料の応力軸(stress axis)に平行)なその[110]方向について、それと比較される超合金と同じ応力と温度の条件で試験され、比較の標準として使われた。またいくつかの表には、比較的目的で、ミスマッチの程度を示したLABを有するベース組成の試料の及びDS処理条件下でのベース組成の試料の応力破壊寿命が示されている。

第三表-A  
横方向<sup>1</sup>応力破壊特性

| 番号 | ヒート | B  | Hf   | L A B             | 温度   | 応力破壊特性 |                    |     | Aの比率 |
|----|-----|----|------|-------------------|------|--------|--------------------|-----|------|
|    |     |    |      |                   |      | 度      | °F                 | ksi |      |
| 1  | 47  | -  | 0.15 | 12.6              | 1600 | 58     | 24.6               | 0.4 | 0.0  |
| 2  | 47  | -  | 0.15 | 11.9              | 1600 | 58     | 10.3               | 0.6 | 1.2  |
| 3  | 48  | 20 | 0.15 | 9.2               | 1600 | 58     | 146.0              | 0.6 | 0    |
| 4  | 48  | 20 | 0.15 | 12.2              | 1600 | 58     | 77.7               | 1.3 | 0    |
| 5  | 50  | 30 | 0.20 | 12.0 <sup>3</sup> | 1600 | ~55    | 175.1              | 2.4 | 1.8  |
| 6  | 49  | 43 | 0.15 | 14.0              | 1500 | 75     | 185.0 <sup>2</sup> | 2.1 | 2.5  |
| 7  | 49  | 43 | 0.15 | 14.0              | 1600 | 58     | 304.0 <sup>4</sup> | 3.8 | 2.5  |
| 8  | 49  | 43 | 0.15 | ~31               | 1600 | 58     | 48.8               | 1.3 | 0.6  |
| 9  | 49  | 43 | 0.15 | ~31               | 1600 | 58     | 46.3               | 1.8 | 0.6  |
| 10 | 49  | 43 | 0.15 | 15                | 1600 | 58     | 109.8              | 0.9 | 1.2  |
| 11 | 59  | 75 | 0.20 | 13.6              | 1600 | 58     | 347.9              | 1.9 | 1.2  |
| 12 | 90  | 46 | 0.15 | 11                | 1600 | 58     | 380.1              | 3.9 | 24.9 |
| 13 | 90  | 46 | 0.15 | 14                | 1600 | 58     | 171.4              | 1.8 | 2.5  |
| 14 | 90  | 46 | 0.15 | 16                | 1600 | 58     | 168.0              | 2.5 | 3.7  |
| 15 | 49  | 40 | 0.15 | 14.0              | 1700 | 45     | 92.2               | 2.5 | 0.7  |
| 16 | 49  | 43 | 0.15 | 14                | 1800 | 30     | 108.7              | 1.9 | 1.3  |
| 17 | 49  | 43 | 0.15 | 15                | 1800 | 24     | 124.7              | 2.5 | 0.6  |
| 18 | 49  | 43 | 0.15 | 15                | 1800 | 30     | 33.3               | 0.9 | 0.0  |
| 19 | 50  | 30 | 0.20 | 12 <sup>3</sup>   | 1800 | 28     | 234.0 <sup>5</sup> | NA  | NA   |
| 20 | 90  | 46 | 0.15 | 11                | 1800 | 30     | 188.8              | 2.6 | 0.6  |
| 21 | 90  | 46 | 0.15 | 14                | 1800 | 24     | 296.1              | 1.8 | 0    |
| 22 | 90  | 46 | 0.15 | 14                | 1800 | 30     | 51.0               | 1.6 | 2.5  |
| 23 | 90  | 46 | 0.15 | 16                | 1800 | 30     | 73.1               | 3.3 | 0.8  |

1. L A B (又はHAB) を横切り、固形化方向に直角。
2. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 3時間に 104.8 ksiまで荷重を上げ、次に 134.7 ksiに上げることにより 1分で破壊した。
3. 試料の半径部分において。
4. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 4.7時間に 78 ksiまで荷重を上げ 1時間で破壊した。
5. ここに示した時間内に破壊を生ぜず、一段階的に 50 ksiまで荷重を上げることにより破壊した。

第Ⅲ表-B

## 応力破壊特性の比較

| 番号 | ヒート | 寿命                 | ベース合金 |       | ベース合金 |      | ベース合金 |    | C C |
|----|-----|--------------------|-------|-------|-------|------|-------|----|-----|
|    |     |                    | 時間    | 時間    | %     | 度    | 時間    | 時間 |     |
| 1  | 47  | 24.6               | 150   | 16.4  | 12    | 2    | 3     | 30 |     |
| 2  | 47  | 10.3               | 150   | 6.9   | 12    | 2    | 3     | 30 |     |
| 3  | 48  | 146.0              | 150   | 97.3  | 10    | 15   | 3     | 30 |     |
| 4  | 48  | 77.7               | 150   | 51.8  | 12    | 2    | 3     | 30 |     |
| 5  | 50  | 175.1              | 150   | 116.7 | 12    | 2    | 3     | 30 |     |
| 6  | 49  | 185.0 <sup>2</sup> | 150   | 123.3 |       | NA   | 10    | 45 |     |
| 7  | 49  | 304.0 <sup>4</sup> | 150   | 202.7 |       | NA   | 3     | 30 |     |
| 8  | 49  | 48.8               | 150   | HAB   |       | NA   | 3     | 30 |     |
| 9  | 49  | 46.3               | 150   | HAB   |       | NA   | 3     | 30 |     |
| 10 | 49  | 109.8              | 150   | 73.2  | 12    | 2    | 3     | 30 |     |
| 11 | 59  | 347.9              | 150   | 231.9 | 12    | 2    | 3     | 20 |     |
| 12 | 90  | 380.1              | 150   | 243.4 | 11    | 2-15 |       | 30 |     |
| 13 | 90  | 171.4              | 150   | 114.3 |       | NA   |       | 30 |     |
| 14 | 90  | 168.0              | 150   | 112.0 |       | NA   |       | 30 |     |
| 15 | 49  | 92.2               | 90    | 102.4 |       | NA   | 0.5   |    |     |
| 16 | 49  | 108.2              | 100   | 108.7 |       | NA   |       |    |     |
| 17 | 49  | 124.7              | 375   | 33.3  |       | NA   |       |    |     |
| 18 | 49  | 33.3               | 100   | 33.3  |       | NA   |       |    |     |
| 19 | 50  | 234.0 <sup>5</sup> | 250   | 93.6  |       | NA   |       |    |     |
| 20 | 90  | 118.8              | 100   | 118.8 | 11    | 35   |       |    |     |
| 21 | 90  | 296.1              | 375   | 79.0  |       | NA   |       |    |     |
| 22 | 90  | 51.0               | 100   | 51.0  |       | NA   |       |    |     |
| 23 | 90  | 73.1               | 100   | 73.1  |       | NA   |       |    |     |

本発明の超合金が、0から18°までのあらゆるミスマッチ角において通常の単結晶超合金に比べ優れた応力破壊強度を有することは第4図に示されている。同様に、LABの無いものの破壊寿命のあらゆる百分率レベルにおいて、本発明の超合金は、従来の技術による単結晶超合

金の耐えうるより約2倍の大きさのミスマッチ角に耐えることができる。第IV表から分かるように、HABを形成するようにDS処理されても、本発明の超合金は優れた応力破壊強度を持っている。

第 IV 表  
応力破壊強度<sup>1</sup>  
( D A 处理高角粒界試料)

| ヒート | B  | 温度   | 応力 | 応力破壊特性             |      |      | 相対的応力破壊寿命(時間) |     |       |          |        |
|-----|----|------|----|--------------------|------|------|---------------|-----|-------|----------|--------|
|     |    |      |    | ppm                | ° F  | ksi  | 寿命時間          | 伸び% | Aの比率% | LAB無し110 | D Sベース |
| 47  | 0  | 1400 | 90 | 4.0                | 0.9  | 0.0  | 220           | NA  | 100   |          |        |
|     |    | 1600 | 55 | 1.9                | 1.0  | 0.0  | 230           | <3  | 45    |          |        |
|     |    | 1800 | 26 | 2.3                | 2.1  | 2.7  | 250           | <1  | 65    |          |        |
|     |    | 2000 | 12 | 3.1                | 1.0  | 0.0  | 250           | <4  | 10    |          |        |
| 48  | 20 | 1400 | 90 | 3.3                | 0.8  | 0.0  | 220           | NA  | 100   |          |        |
|     |    | 1600 | 55 | 15.6               | 0.   | 0.8  | 230           | <3  | 45    |          |        |
|     |    | 1800 | 26 | 9.2                | 1.1  | 0.0  | 250           | <1  | 65    |          |        |
|     |    | 2000 | 12 | 4.5                | 0.0  | 0.0  | 250           | <4  | 10    |          |        |
| 50  | 30 | 1400 | 90 | 184.4 <sup>2</sup> | 1.9  | 3.8  | 220           | NA  | 100   |          |        |
|     |    | 1600 | 55 | 69.2               | 1.5  | 0.0  | 230           | <3  | 45    |          |        |
|     |    | 1800 | 26 | 65.6               | 1.0  | 0.0  | 250           | <1  | 65    |          |        |
|     |    | 2000 | 12 | 9.1                | 1.6  | 1.3  | 250           | <4  | 10    |          |        |
| 49  | 43 | 1400 | 90 | 92.5 <sup>3</sup>  | 3.7  | 6.2  | 220           | NA  | 100   |          |        |
|     |    | 1600 | 55 | 133.8              | 1.3  | 2.5  | 230           | <3  | 45    |          |        |
|     |    | 1800 | 26 | 50.0               | 1.2  | 0.0  | 250           | <1  | 65    |          |        |
|     |    | 2000 | 12 | 2.9                | 1.9  | 2.0  | 250           | <4  | 10    |          |        |
| 59  | 75 | 1400 | 90 | 92.4 <sup>4</sup>  | 10.8 | 32.0 | 220           | NA  | 100   |          |        |
|     |    | 1600 | 55 | 54.1               | 0.9  | 0.0  | 230           | <3  | 45    |          |        |
|     |    | 1800 | 26 | 98.1               | 1.7  | 0.6  | 250           | <1  | 65    |          |        |
|     |    | 2000 | 12 | 4.1                | NA   | 0.6  | 250           | <4  | 10    |          |        |
| AA  | -  | 1600 | 50 | 0.3                | -    | -    | -             | -   | -     |          |        |

1. C C を除き、すべて D S 方向に直角。
2. 段階的に荷重を 100 ksi に上げて 2.2時間置き、110 ksi に上げて 0.8 時間置き、120 ksi に上げて 0.2時間で破壊。
3. 段階的に荷重を 110 ksi に上げて 21.9 時間置き、120ksiに上げて 2.1 時間置き、130ksiに上げて 0.2時間で置き、140 ksi に上げて 1.3時間置き、150ksiに上げて 0.3時間で破壊。
4. 段階的に荷重を 110 ksi に上げて 21.8 時間置き、120ksiに上げて 2.2 時間置き、130ksiに上げて 0.1時間で置き、140ksiに上げて 0.2時間で破壊。

第V表は、マッハ1のガス速度における天然ガス炎を用いて表に示す条件下で行なったコーティングされていない1/4インチ×3インチ、(1/4"×3") の長い丸ビンの試料に関するサイクル酸化試験の結果である。試料 50

は均等に暴露するため回転させ、1時間に1回炎から出して室温に冷却するサイクルを繰返した。試料の長さ方向を横に切り取った部分について外側金属損失を測定した。各側面当たりの金属損失は試験前後のピンの直径の差

を2で割って求めた。表のデータは、試料の直角に交差する2つの直径の測定値の平均である。

第V表のデータを第5図にグラフで示す。本発明の超合金のサイクル耐酸化性は典型的な合金BBほど良くはないが、本発明の超合金の耐酸化性は十分満足できるものでありベース合金及びR125の耐酸化性を上回る改善を示

している。本発明の超合金のベース超合金に比べ改善された耐酸化性は、主としてアルミニウム対チタン比を大きくしたことによると考えられる。ヒート(heat)44及び49/50のデータを比較すれば、ハフニウムの添加により更に耐サイクル酸化性が良くなっている。

第 V 表

## サイクル酸化試験(マッハ1)

1回/1時間のサイクルにおける外側金属損失(mil/片側)

| ヒート              | 温度   | 時 間  |        |      |           |      |      |                        |
|------------------|------|------|--------|------|-----------|------|------|------------------------|
|                  |      | 71   | 89     | 99   | 133       | 157  | 181  | 200                    |
| 47               | 2075 |      | 0      |      | 0.25      |      |      | 0.25[7.5] <sup>2</sup> |
| 48               | 2075 |      | 0[7.5] |      | 0.5[10.5] |      |      | 1.0[18.8]              |
| 50               | 2075 |      | 0.25   |      | 0.5       |      |      | 1.0                    |
| 59               | 2075 |      | 0      |      | 0.25      |      |      | 0.5[4.0]               |
| ベース <sup>1</sup> | 2075 |      | 15.0   |      | 22.5      |      |      | 36.5                   |
| AA               | 2075 |      | 4.0    |      | 6.5       |      |      | 10.0                   |
| 47               | 2150 | 0.5  |        | 5.5  |           | 20.3 | 23.5 | 25.5                   |
| 48               | 2150 | 3.7  |        | 6.0  |           | 21.3 | 25.8 | 29.5                   |
| 49               | 2150 | 0.5  |        | 5.7  |           | 18.8 | 25.0 | 27.1                   |
| 50               | 2150 | 0.3  |        | 5.5  |           | 18.5 | 24.8 | 28.3                   |
| 59               | 2150 | -    |        | 13.5 |           | 23.8 | 30.8 | 34.0                   |
| ベース <sup>1</sup> | 2150 | 22.2 |        | 36.1 |           | 53.5 |      | 73.2                   |
| R125             | 2150 | 26.3 |        | 39.5 |           | 58.8 |      | 83.8                   |

1. 数個のヒートの平均。

2. [ ]は1つのピットの深さ(ミル)。

第VI表には、燃焼生成物に塩を示されたppmだけ加えたJP-5燃料の燃焼炎を用いて表に示す条件下で行なったコーティングされていない1/8インチ×2インチ(1/8"×2")の長い丸ピンの試料に関する高温腐食試験の結果を示す。試料は均等に暴露するため回転させ、1日に1回炎から出して室温に冷却するサイクルを繰返した。第VI表のデータは、高温耐食性を持たせるには本発

明の超合金に炭素が存在する必要があり、本発明の超合金の高温耐食性は合金AA及びBBよりも優れていることを示している。従って、本発明の超合金は、主として炭素及びハフニウムのため、そしてベース合金のアルミニウム対チタン比を大きくしたことにより、サイクル酸化及び高温腐食に対する耐性の間の均衡が改善されている。

## 第 VI 表

## 高 温 腐 食 試 験

| ヒート | 温度 ° F | 塩 ppm | 時間 hr | 金属損失 mil/片側 |
|-----|--------|-------|-------|-------------|
| 44  | 1600   | 1     | 613   | 1.7         |
| ベース | 1600   | 1     | 613   | 1.0         |
| 18  | 1600   | 2     | 402   | 36.0        |
| 44  | 1600   | 2     | 620   | 1.0         |
| ベース | 1600   | 2     | 620   | 1.5         |
| AA  | 1600   | 2     | 470   | 11.8        |
| BB  | 1600   | 2     | 620   | 28.0        |
| 44  | 1700   | 5     | 478   | 6.6         |
| ベース | 1700   | 5     | 478   | 11.3        |
| AA  | 1700   | 5     | 478   | 30.1        |

少量ではあるが調節された量のホウ素及び炭素、そして随意にハフニウムを添加して单結晶製品として铸造するに適したニッケル基ー超合金の低角粒界耐性を改善するというここに掲げた発明の概念は他のニッケル基ー单結晶超合金にも適用できるという現実の証拠があるので、特に請求範囲に確定された発明の精神から離れることなく、ここに特に挙げなかつた各種の変更及び改変をここに述べた発明の中で、またここに述べた使用に対して行うことができると理解されよう。

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、ガスタービン・エンジンに用いるブレード部

材の模式的斜視図である。

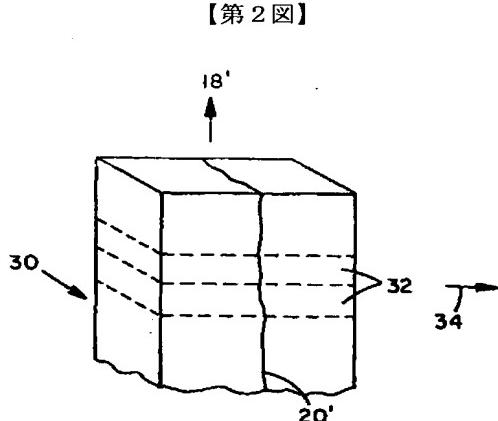
第2図は、機械的特性試験の試料片として切り取る部分に印をつけた、方向性固形化されたスラブ状单結晶インゴットの模式的斜視図である。

第3図は、相対的な応力破壊寿命対合金のホウ素含有率の関係を示すグラフである。

第4図は、相対的な応力破壊寿命対粒界ミスシフトの関係を示すグラフである。

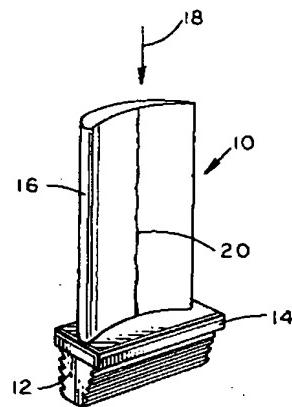
第5図は、暴露時間の関数としてのサイクル酸化における外側金属損失のグラフである。

30

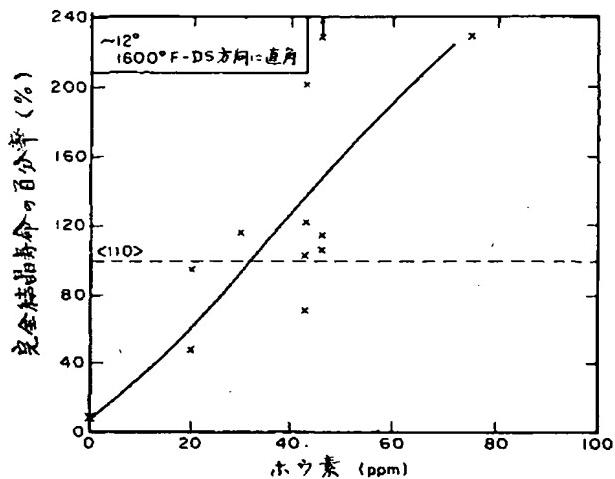


【第2図】

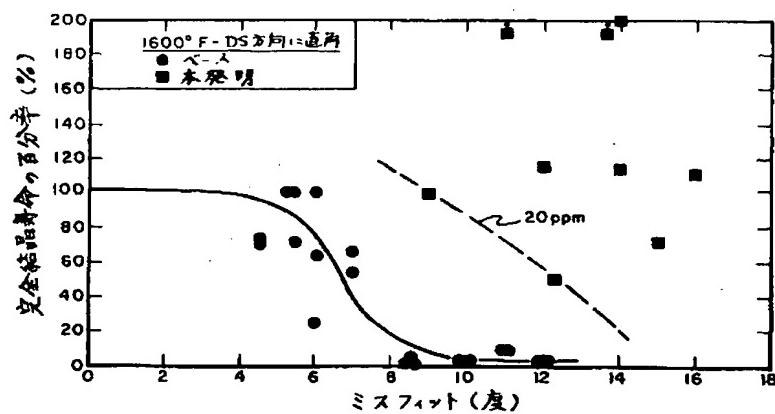
【第1図】



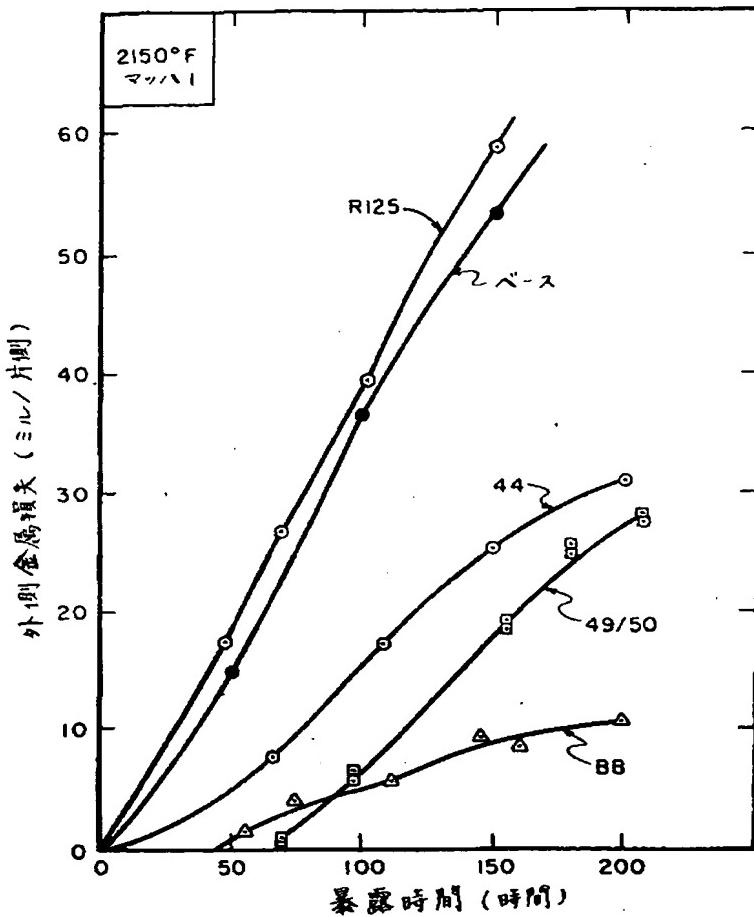
【第3図】



【第4図】



【第5図】



フロントページの続き

- (72) 発明者 カール・スティーブン・ウクシック  
 アメリカ合衆国オハイオ州45232, シン  
 シナティ, マクメイキン・アベニュー  
 749
- (72) 発明者 ウォーレン・タン・キング  
 アメリカ合衆国オハイオ州45242, シン  
 シナティ, ケンウッド・ロード 9118
- (56) 参考文献 特開 昭62-30037 (J P, A)  
 特開 昭56-142843 (J P, A)  
 特開 昭58-64331 (J P, A)  
 特開 昭62-235450 (J P, A)  
 特開 昭63-24029 (J P, A)  
 特公 昭51-10574 (J P, B 2)  
 特公 昭53-32766 (J P, B 2)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

C22C 19/00 - 19/07